

УДК 546.881.5:542.61:541.49

ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ (V) ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Л.Д.Курбатова, Д.И.Курбатов
Институт химии твердого тела УрО РАН
6200219, Екатеринбург, Первомайская, 91

Поступила в редакцию 14 февраля 2002 г.

Методами инфракрасной и электронной спектроскопии, химического анализа установлено, что экстракция ванадия (V) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой из сернокислых растворов проходит по катионообменному механизму с образованием в органической фазе смешанно-лигандных комплексов димерного катиона оксованадия (V).

Курбатова Людмила Дмитриевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: координационная химия поливалентных элементов V-VI групп в растворах, экстракция.

Автор более 130 научных работ.

Курбатов Дмитрий Иванович - доктор химических наук, заслуженный деятель науки РФ, профессор, главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: электроаналитическая химия, химически модифицированные электроды, спектрофотометрия.

Автор более 300 научных работ.

Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) относится к числу экстрагентов, широко применяемых в радиохимии, аналитической химии и химической технологии. Она успешно применяется для таких элементов, как ниобий (V), тантал (V), титан (III) и ванадий (IV). Ранее нами было впервые показано, что Д2ЭГФК может извлекать и ванадий (V) из слабокислых растворов [1]. Исследования в этом направлении нами продолжены. В настоящей работе приводятся данные по изучению механизма экстракции ванадия (V) Д2ЭГФК из растворов серной кислоты.

Экспериментальная часть

Экстракцию ванадия (V) и спектроскопические измерения проводили при температуре $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Д2ЭГФК предварительно очищали от моно-2-этилгексилфосфорной кислоты. Экстракцию проводили неразбавленной Д2ЭГФК при соотношении водной и органической фаз 1:1 и многократном контактировании (≈ 4 мин) с сернокислым раствором ванадия (V). Для приготовления рабочих растворов использовали метаванадат натрия и серную кислоту марки х.ч.. Концентра-

цию ванадия (V) в водных растворах определяли титриметрически [2]. Содержание ванадия (V) в органической фазе рассчитывали по разности концентраций в водном растворе до экстракции и после нее.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Specord 75 IR в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Исследуемые растворы помещали между пластинками KRS-6. Электронные спектры экстрактов ванадия (V) записывали на спектрофотометре Specord UV VIS в области $13000\text{--}30000\text{ см}^{-1}$ в кюветах с толщиной слоя $l = 0.1\text{ см}$.

Спектры ЯМР⁵¹V записывали на спектрометре Bruker MSL-400 на частоте 105.24 МГц. Химический сдвиг δ определяли относительно VOCl_3 как внешнего эталона.

Результаты и их обсуждение

Изучение экстракции ванадия (V) Д2ЭГФК из растворов серной кислоты проводили методами инфракрасной и электронной спектроскопии. Поскольку известно, что при экстракции ионов металлов фосфорорганическими экстрагентами из кислых растворов возможна соэкстракция мине-

ральной кислоты [3], то предварительно была исследована экстракция серной кислоты Д2ЭГФК.

Исследование было проведено методами ИК-спектроскопии и химического анализа. В ИК-спектрах экстрактов, полученных после контактирования Д2ЭГФК с раствором серной кислоты, обнаружены полосы валентных $\nu_{(H_2O)}^s$ 3380 и $\nu_{(H_2O)}^{as}$ 3200 cm^{-1} и деформационных $\delta_{(H_2O)}$ 1670 cm^{-1} колебаний молекул воды. С увеличением концентрации серной кислоты в водной фазе интенсивность полосы валентных колебаний убывает, точно так же понижается и интенсивность полосы деформационных колебаний $\delta_{(H_2O)}$. Это связано с дегидратацией Д2ЭГФК и подтверждается результатами химического анализа органической фазы. С увеличением концентрации серной кислоты в водной фазе Д2ЭГФК начинает экстрагировать серную кислоту, о чем свидетельствуют результаты химического анализа органической фазы и появление в ИК-спектре экстракта полосы 585 cm^{-1} , которую в соответствии с [4], по-видимому, можно отнести к $\nu_{(SO_4)}$. Возрастание концентрации серной кислоты в водной фазе приводит к увеличению интенсивности этой полосы. Анализ органической фазы показывает, что в насыщенных серной кислотой экстрактах отношение Д2ЭГФК: H_2SO_4 соответствует 4:1. Это свидетельствует о том, что в органической фазе большая часть молекул Д2ЭГФК не связана в ассоциаты с серной кислотой и находится в виде дегидратированных и гидратированных димеров Д2ЭГФК [5]. В свою очередь образующиеся ассоциаты серной кислоты с Д2ЭГФК отличаются низкой устойчивостью. Поэтому можно полагать, что их присутствие в органической фазе не должно оказывать существенного влияния на экстракцию ванадия (V) из концентрированных растворов серной кислоты.

В ИК-спектре экстракта ванадия(V) Д2ЭГФК обнаружено смещение компоненты полосы ν_{P-OH} при 1680 cm^{-1} до 1630 cm^{-1} по сравнению с аналогичной компонентой в ИК-спектре экстракта серной кислоты. Компоненты полосы ν_{P-OH} при 2260 cm^{-1} и 2660 cm^{-1} исчезают. Это указывает на участие в координации ванадия (V) групп Р-ОН [6]. По-видимому, протоны экстрагента замещаются катионами ванадия (V), существующими в концентрированных растворах серной кислоты.

Кроме того, в ИК-спектрах экстрактов ванадия (V) Д2ЭГФК имеются полосы поглощения 1170 и 1070 cm^{-1} , которые отнесены нами к $\nu_{(POO)}^{as}$ и $\nu_{(POO)}^s$ соответственно [6]. Смещение полосы РОО-группы $\nu_{(POO)}^{as}$ в сторону низких частот по сравнению с ИК-спектром экстракта серной кислоты Д2ЭГФК

указывает на то, что в координации ванадия (V), по-видимому, принимают участие и РОО-группы.

Для идентификации ионов, в виде которых Д2ЭГФК экстрагирует ванадий (V), были использованы методы ИК и ЯМР ^{51}V спектроскопии. В растворах серной кислоты ванадий (V) существует в виде димерных комплексов катиона оксованадия (V), о чем свидетельствует наличие в спектрах ЯМР ^{51}V синглетного сигнала с химическим сдвигом -626 м.д. ($\Delta 1/2 = 4.7$ кГц) [7]. В ИК-спектре раствора ванадия (V) в серной кислоте после компенсации последней появляются полосы 988 и 750_{пл} cm^{-1} . В ИК-спектре экстракта ванадия (V) Д2ЭГФК на фоне полос Д2ЭГФК и сульфат-анионов нами обнаружен дублет 970-990 cm^{-1} . После компенсации Д2ЭГФК в ИК-спектре экстракта появляется интенсивная полоса 985 cm^{-1} . По аналогии с работой [7] ее можно отнести к колебаниям типа ν_1 димерного катиона оксованадия (V). Полосу 750 cm^{-1} обнаружить не удалось, так как она, по-видимому, перекрыта более интенсивной полосой Д2ЭГФК. Изложенное показывает, что Д2ЭГФК экстрагирует ванадий (V) из растворов серной кислоты в виде димерного катиона оксованадия (V). Наличие в ИК-спектре экстракта ванадия (V) полос поглощения 3450 и 570, 600_{пл} cm^{-1} свидетельствует о том, что в состав экстрагируемого комплекса входят также молекулы воды и сульфат-анионы [4].

С целью подтверждения возможного образования при экстракции смешанно-лигандного комплекса ванадия (V) нами записаны электронные спектры растворов ванадия (V) в серной кислоте, а также экстрактов ванадия (V) Д2ЭГФК. В электронном спектре раствора ванадия (V) в серной кислоте имеется полоса поглощения 29000 cm^{-1} , которую можно отнести к полосам с переносом заряда. В электронном спектре экстракта ванадия (V) Д2ЭГФК наблюдается смещение полосы поглощения в низкоэнергетическую область спектра. Уменьшение частоты с 29000 cm^{-1} до 25000 cm^{-1} при переходе от сульфатного димерного комплекса катиона оксованадия (V) к экстрагируемому комплексу ванадия (V) Д2ЭГФК связано с появлением верхних заполненных молекулярных орбиталей, которые являются орбиталями р-связи кислорода и фосфора [8].

Таким образом, экстракция ванадия (V) Д2ЭГФК из растворов серной кислоты проходит по катионообменному механизму с образованием в органической фазе смешанно-лигандных комплексов димерного катиона оксованадия (V) с анионами серной и ди-2-этилгексилфосфорной кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курбатова Л.Д., Медведева Н.И., Кодесс М.И. Спектроскопическое исследование экстракции ванадия(V) из слабокислых растворов // Журн. неорганической химии. 1997. Т.42, №11. С.1927 – 1929.
2. Ляликов Ю.С., Сакунов В.И., Ткаченко Н.С. Анализ железных и марганцевых руд. М.: Металлургия, 1954. 174 с.
3. Теория и практика экстракционных методов / Под ред. И.П.Алимарина, В.В.Багреева. М.: Наука, 1985. 272 с.
4. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических соединений. М.: Мир, 1969. 251с.
5. Стоянов Е.С., Михайлов В.А., Попов В.М. Взаимодействие ди-2- этилгексилфосфорной кислоты с водой // Журн. неорганической химии. 1985. Т.30, №12. С.3066 – 3070.
6. Исследование комплексов, образующихся при экстракции железа (III) из азотнокислых растворов кислым ди-2-этилгексилфосфатом циркония (IV) / Е.С.Стоянов, В.А.Михайлов, Е.В.Трофимова, О.М.Петрухин // Журн. неорганической химии. 1989. Т.34, №8. С.2074 – 2079.
7. Курбатова Л.Д., Максимовская Р.И., Курбатов Д.И. Хлоридные димеры ванадия(V) // XX Международная Чугаевская конференция по химии комплексных соединений: Тез. докл. Ростов-на-Дону, 2001. С. 292.
8. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д. Электронное строение экстрагентов. Новосибирск: Наука, 1984. 200 с.

* * * * *

THE EXTRACTION OF VANADIUM (V) BY DY-2-ETHILGEXILPHOSPORUS ACID FROM SULPHATE SOLUTIONS

L.D.Kurbatova, D.I.Kurbatov

It was determined by the methods of infrared and electronic spectroscopy and chemical analysis, that the extraction of vanadium (V) by dy-2-ethylgexilphosporus acid from sulphate solutions passes by the cation-exchange mechanism with a formation of mixed-ligand complexes of a dymer cation of the oxovanadium (V) in an organic phase.
